

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-10957

(24) (44)公告日 平成7年(1995)2月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P F			
151/06	P G X			
167/04	P L C			
187/00	P M X			
// C 0 8 F 287/00	M Q X			

発明の数1(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願昭61-194076	(71)出願人	999999999 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22)出願日	昭和61年(1986)8月21日	(72)発明者	山本 昭作 神奈川県横浜市戸塚区元大橋1丁目32-12
(65)公開番号	特開昭63-51474	(72)発明者	柿沼 和夫 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町4536-26 富士見丘ハイツA-204
(43)公開日	昭和63年(1988)3月4日	(72)発明者	石岡 弘 神奈川県横浜市緑区梅が丘34-80
審査前置に係属中		(72)発明者	袖山 文男 神奈川県茅ヶ崎市鶴が台4-2-203
		(72)発明者	真弓 順次 三重県津市大字半田池町613の2
		(74)代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外1名)
		審査官	杉原 進
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗装用プライマー組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体またはその水素添加物(A)のブタジエンに由来するブロックの第2または第3級炭素の位置に、 α 、 β -不飽和基含有ポリカプロラクトンがグラフト重合されて成る、 ε -カプロラクトンの開環重合体(B)のグラフト化率が0.5~50重量%の範囲である一級水酸基を有するポリカプロラクトングラフトポリマーを主成分とすることを特徴とする塗装用プライマー組成物。

【請求項2】 上記ポリカプロラクトングラフトポリマーが、成分(A)に α 、 β -不飽和基含有ポリカプロラクトンをグラフト重合して得られたものである特許請求の範囲第1項記載の塗装用プライマー組成物。

【請求項3】 上記ポリカプロラクトングラフトポリマーが、成分(A)に水酸基含有アクリル酸エステルまたは

2

メタクリル酸エステルをグラフト重合し、次いで ε -カプロラクトンを開環重合して得られたものである特許請求の範囲第1項記載の塗装用プライマー組成物。

【請求項4】 上記ポリカプロラクトングラフトポリマーが、成分(A)に水酸基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルをグラフト重合と ε -カプロラクトンを開環重合を同時に行なわしめることにより得られたものである特許請求の範囲第1項記載の塗装用プライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車車体鋼板素材およびプラスチック素材の両者に対し、適用可能なプライマー組成物に関するものである。

(従来技術)

10

従来、自動車車体鋼板素材およびプラスチック素材等への塗装は、素材毎に塗装し、最終工程に於いて塗装された素材を組立てる方法がとられている。

鋼板素材は、脱脂し、化成処理を施して化成被膜を形成し、電着塗料を塗装して下塗り塗膜を形成した後、部分的にチッピングプライマーあるいはストーンガードコートを塗装し、中塗り塗料および上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜および上塗り塗膜が形成されている。

中塗り塗膜を形成する際、チッピングにより金属基体が部分的に露出しても発錆、腐食の進行を防止するための耐チッピング性及び防食性を改良した、酸価が10～50の酸性樹脂を主体とする塗膜形成樹脂、タルク粉および防錆顔料からなる耐チッピング性防食塗り塗料を塗装することが特開昭55-56165号公報に開示されている。

一方、プラスチック素材は、脱脂、洗浄した後、プラスチック素材毎の専用プライマーを塗装した後、専用の中塗り塗料および上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜および上塗り塗膜が形成されている。

この際、専用の中塗り塗料を塗装することを省略する場合がある。

これらの専用プライマーとしては、自動車のバンパーや成形物の素材として使用されているポリウレタン樹脂を対象とした、ゲル化していないヒドロキシ含有ウレタン反応成分とポリカルボン酸または酸無水物との反応生成物およびアミノプラスト樹脂からなるプライマーが特公昭51-36285号公報に開示されている。

また、自動車のバンパーの素材として使用されているポリプロピレン樹脂を対象とした、塩素化ポリプロピレンを主成分とするプライマーが特開昭59-30830号公報に開示されている。

その他に、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等の素材を使用して、自動車車体鋼板素材用の硬質塗膜となる上塗り塗料を塗装することを前提とした、プロピレン-エチレン共重合体にマレイン酸またはマレイン酸無水物をグラフト共重合してなる樹脂と導電材からなるプラスチック部品用プライマー組成物が特開昭61-76557号公報に開示されている。

塗装されたプラスチック素材は塗装された鋼板に組み立てられ、次の工程に移動する。

他の塗装方法として、プラスチック素材を脱脂洗浄して前述の専用のプライマーを塗装焼き付けた後、脱脂、化成処理、下塗り塗膜を形成した鋼板素材に組み立てて、同一の中塗り塗料および上塗り塗料を鋼板素材と同時に塗網、焼き付けを行う方法もある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような従来の塗装方法によると鋼板素材上とプラスチック素材上でそれぞれ異なる塗膜構成となり、使用塗料や塗装工程が異なることから

(1) 鋼板素材塗装用とプラスチック素材塗装用の別

々の塗装設備を設置しなければならず、作業効率が悪いばかりでなく、膨大な設備投資が必要となる。

(2) プラスチック素材上と、鋼板素材上との色調や光沢などの外観に差が生じ、自動車全体としての商品価値を低下させる。

(3) 鋼板素材部とプラスチック素材部での塗装塗膜の耐久性に差を生じ、長期的な観点からの自動車の美観を損ねる。

(4) プラスチック素材に専用プライマーを塗装後、鋼板素材部に取り付け、以降同時塗装する場合は、前記

(1)～(3)の問題はないが、中塗り塗料、上塗り塗料の選択に際し、プラスチック素材用に合わせて中塗り及び上塗り塗膜を軟質塗膜にすると、耐候性、ポリッシュ性、耐溶剤性および耐汚染性等が低下し、反面、鋼板素材用に合わせて、硬質塗膜にすると、プラスチック素材上での耐衝撃性、耐チッピング性が低下するという問題点がある。また、プラスチック素材と鋼板素材の両者に適用可能な上塗り塗料も検討されているが、ポリッシュ性、耐汚染性などの性能とプラスチック素材上での耐衝撃性、耐チッピング性などの性能が両立しないなどの問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、以上の現状に鑑み、鋭意研究の結果、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体またはその水素添加物(A)にε-カプロラクトン開環重合体(B)がグラフト重合されてなる一級水酸基を含有するポリカプロラクトングラフトポリマーを主成分とするプライマー組成物は、これを鋼板素材部においては、下塗り塗膜である電着塗膜の上に塗装し、プラスチック素材部においては、プラスチック用プライマーとして塗装することにより、鋼板素材用の硬質塗膜である中塗り塗料、上塗り塗料を使用した同時塗装が可能となり、前記問題点を解決することができること見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明は、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体またはその水素添加物(A)のブタジエンに由来するブロックの第2または第3級炭素の位置に、α、β-不飽和基含有ポリカプロラクトンがグラフト重合されて成る、ε-カプロラクトンの開環重合体

(B)のグラフト化率が0.5～50重量%の範囲である一級水酸基を有するポリカプロラクトングラフトポリマーを主成分とした塗装用プライマー組成物に関するものである。

本発明のプライマー組成物の主成分である上記成分

(A)に成分(B)がグラフト重合されて成るポリカプロラクトングラフトポリマーは次に示す方法により製造される。

まず本発明において成分(A)の樹脂を形成するスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の製造方法は、当業者によく知られており、その典型的手順は米国

特許第3265765号(1966年8月9日)明細書に開示されている。これらの手順は一般に、スチレンとブタジエンを含む混合物の、式 $R(Li)_x$ の触媒の存在下での溶液重合を含む。

ここで x は1~4の整数であり、 R は脂肪族、脂環族及び芳香族残基よりなる群から選ばれた炭化水素残基である。

また、このブロックポリマーのスチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加したものも用いられる。このような水素添加されたブロック共重合体の製造は、例えば特公昭42-8704号、特公昭43-6636号、特公昭45-20504号、特公昭48-3555号等の公報に記載されている。

次に成分(B)の樹脂を形成する ϵ -カプロラク톤の開環重合体を成分(A)のスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体またはその水素添加物にグラフト重合する方法を説明する。

第1の方法は、低分子量の水酸基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(以下、水酸基含有モノマーと呼ぶ)に ϵ -カプロラク톤を開環重合してなる、 α 、 β -不飽和基含有ポリカプロラク톤(以下、PCLモノマーと呼ぶ)を用いて直接グラフト重合してポリカプロラクトングラフトポリマーを得る方法である。第2の方法は、第1の段階で水酸基含有モノマーをグラフト重合し、第2段階で ϵ -カプロラク톤を開環重合して、ポリカプロラクトングラフトポリマーを得る方法である。

第3の方法は、第2の方法において第1段階の水素基含有モノマーのグラフト重合と第2段階の ϵ -カプロラク톤の開環重合とを同時に行ないポリカプロラクトングラフトポリマーを得る方法である。

水酸基含有モノマーとしては、例えばアクリル酸またはメタクリル酸2ヒドロキシメチルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸2ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸2ヒドロキシプロピルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸2-ヒドロキシブチルエステル等のアクリル酸またはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。

PCLモノマーは、前述の水酸基含有モノマーに ϵ -カプロラク톤を開環重合してなる、 α 、 β -不飽和基含有ポリカプロラク톤である。

PCLモノマーまたは水酸基含有モノマーをスチレン、ブタジエン・スチレンブロック共重合体またはその水素添加物にグラフト重合する方法としては、押出機を用いて溶液混練し、ラジカル重合させる方法や、ブロック共重合体をラジカル重合開始剤を溶解したトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒中に分散させ、これにPCLモノマーまたは水酸基含有モノマーを供給し、加熱してラジカル重合させる方法がよい。

ラジカル重合開始剤としては通常のラジカル開始剤の何

れでもよく、有機過酸化物、アゾニトリル等を挙げることができる。有機過酸化物には、アルキルパーオキシド、アリールパーオキシド、アシルパーオキシド、アロイルパーオキシド、ケトンパーオキシド、パーオキシカーボネート、パーオキシカーボキシレート等が含まれる。アルキルパーオキシドとしてはジイソプロピルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシド、ターシャリブチルヒドロパオキシド、アリールパーオキシドとしてはジクミルパーオキシド、クミルヒドロパーオキシド、アシルパーオキシドとしてはジラウロイルパーオキシド、アロイルパーオキシドとしてはジベンゾイルパーオキシド、ケトンパーオキシドとしてはメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等を挙げることができる。アゾニトリルとしてはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等を例示できる。

ϵ -カプロラク톤を開環重合する方法としては特開昭54-133590号公報に記載されているような公知の方法が用いられる。

20 水酸基含有樹脂溶液に ϵ -カプロラク톤、および開環重合触媒、例えばテトラブチルチタネート、ジブチル・チン・ジラウレートなどを供給し、140~150℃に系の温度を維持することで樹脂中の水酸基に ϵ -カプロラク톤を開環重合させることができる。

ϵ -カプロラク톤の開環重合体(B)のグラフト化率は0.5~50重量%である。グラフト化率が0.5重量%未満の場合は、 ϵ -カプロラク톤の開環重合体のグラフト化効率が不十分で、プラスチック素材で低温(-30℃)における被塗物の耐衝撃性が十分でなく、鋼板素材で耐チッピング性に劣る。他方、グラフト化率が50重量%を越える場合は鋼板素材およびプラスチック素材への付着性が低下し、耐湿性に劣る。

スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体またはその水素添加物(A)と ϵ -カプロラク톤の開環重合体(B)の割合は $(B) / [(A) + (B)] = 0.005 \sim 0.5$ である。

本発明のプライマー組成物には、成分(A)、成分

(B)から製造されたポリカプロラクトングラフトポリマーの他にプライマー中に樹脂固形分で30重量%以下の範囲で、他の樹脂成分や架橋剤を配合してもよい。配合する成分が30重量%を越える場合には本発明の効果である低温衝撃性、耐チッピング性が低下する。これらの樹脂成分としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、塩素化および/またはマレイン化ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。架橋剤としては、自己反応形化合物として

(1)例えばメタノール、エタノール、 n -ブタノール、イソブタノール等のアルコールで変性されたメラミン樹脂または尿素樹脂等のアミノ樹脂や、重合性不飽和基含有化合物(例えば、トリメチロールプロパントリア

クリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の多官能性アクリレート；エポキシ化合物のエポキシ基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したエポキシアクリレート、メタクリレート；後述のポリイソシアネート化合物に水酸基をもつアクリレートまたはメタクリレートを反応させたポリウレタンアクリレートまたはメタクリレート；前述のメラミン樹脂に水酸基をもつアクリレートまたはメタクリレートを反応させたメラミンアクリレートまたはメタクリレート等）、およびカルボキシル基、水酸基、アミノ基、メチロール基等の官能基を有するアクリルモノマーを共重合して得られるアクリル樹脂等が挙げられる。

また、(2) ポリイソシアネート化合物（例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートまたは脂肪族ジイソシアネート、及びこれらのジオール、トリオール等との付加物、ビュレット結合で結合した形の鎖状トリマー、環状トリマー等のポリイソシアネート）及び前述のポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基の全部または一部を低級アルコール、 ε -カプロラクタム、メチルエチルケトキシム、ジエチルマロネート、フェノール等のブロック剤で封鎖した形のブロック化イソシアネート化合物等が挙げられる。

これらの架橋剤は、単独または2種以上の混合で使用してもよい。

また、これらの架橋剤と、化学反応するカルボキシル基、水酸基、アミノ基、イミノ基等の官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等の活性水素含有樹脂や分子中にエポキシ基を1個以上、特に2個以上含むエポキシ樹脂等を混合して用いてもよい。

本発明のプライマー組成物は顔料を含んでもよい。使用し得る顔料としては、通常、塗料に使用される無機および有機顔料、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化鉄、シアニンプル、キナクリドンレッドなどが挙げられる。中塗り塗料、上塗り塗料を静電塗装するには、形成された塗膜は導電性を有することが好ましく、この場合には、導電性顔料を使用することができ、特に導電性カーボンブラックがよく、表面固有抵抗値は通常 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が適当である。

本発明のプライマー組成物中の顔料の含有量は、顔料／樹脂固形分(P/B)の割合が0~2.0が望ましい。2.0を越える場合は、塗膜の柔軟性が低下して、鋼板素材に対する耐チップング性およびプラスチック素材に対する耐チップング性、耐衝撃性が劣る。

使用できる有機溶剤は、樹脂を均一に溶解し、長期に安

定なものであればよく、通常の塗料用有機溶剤、例えばミネラルスピリット、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。

有機溶剤は、プライマー中の50~98重量%の割合で用いられる。

その他、必要に応じて表面調整剤、沈降防止剤、熱および光劣化防止剤、顔料分散剤などの塗料用添加剤、さらに架橋剤を併用した場合、反応を促進させるための反応触媒を配合することができる。

本発明のプライマー組成物の製造方法は通常の塗料製造方法および顔料分散方法を用いる。顔料を含まない場合には、ディゾルバーのような公知の攪拌装置で前記樹脂と共に必要に応じて塗料用添加剤、有機溶剤を加えて均一な樹脂溶液として製造することができる。顔料を含む場合は、公知のアトライター、サンドミル等の顔料分散機を用い、顔料を樹脂分の一部または全部で分散し、ついで残りの樹脂分、有機溶剤、塗料用添加剤を加えて、所定の粘度に調整することにより製造できる。

本発明のプライマー組成物の塗装手段は、エアスプレー、エア霧化静電、静電霧化静電塗装等公知の塗装方法がいずれも使用できる。

本発明のプライマー組成物は、自動車車体鋼板素材部に対しては下塗り塗膜に、プラスチック素材に対しては脱脂、洗浄後に同時に塗装が可能であり、プライマー組成物を塗装後室温で1~10分乾燥するか、80℃で30分間程度の強制乾燥を行った後、通常使用されている中塗り塗料および上塗り塗料を塗装することができる。

いずれの素材に適用する場合においても、中塗り塗料の塗装は必要に応じて省略することができる。中塗り塗料および上塗り塗料は、自動車車体鋼板素材およびプラスチック素材に通常使用されている塗料を使用することができる。

本発明のプライマー組成物を適用できるプラスチック素材は、自動車車体プラスチック素材として使用されている例えば、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリプロピレン樹脂およびこれらの混合プラスチック、およびこれらの強化プラスチック樹脂等が挙げられるが、これらのプラスチック素材に限定するものではない。

尚本発明のプライマー組成物を自動車車体の塗装に関して説明してきたが、鋼板とプラスチック材料を組合せなる他の物品の同時塗装や、鋼板およびプラスチック素材における単独塗装にも同様に用い得ることは勿論である。

(発明の効果)

以上説明してきたように本発明のプライマー組成物は、必須成分として前記成分(A)に成分(B)を特定の割合でグラフト重合することにより得られたポリカプロラクトングラフトポリマーを主成分として含むことにより、自動車車体鋼板素材および自動車車体プラスチック素材上に同時に適用することができ、両素材に同一の硬質中塗り塗料および硬質上塗り塗料の塗装を同一塗装設備において同時に実施することが可能であり、また同一焼付炉における焼き付けが可能となる。従って、両素材間の塗装塗膜品質即ち、色相、艶、などの外観品質、耐候性、耐薬品性などの耐久品質での均一性を完全なものとする事ができる。

また、本発明のプライマー組成物を下塗り塗装した鋼板素材に塗装することにより、耐チップング性、付着性、耐湿性、耐ガソリン性等の塗膜性能が向上し、各種の自動車車体プラスチック素材に塗装することにより、耐チップング性、付着性、耐湿性、耐ガソリン性、耐衝撃性等の塗膜性能が向上するという効果が得られる。

(実施例)

次に本発明を実施例および比較例によってさらに詳細に説明する。各例中、「%」は「重量%」、比は重量比を示す。

(樹脂ワニスの製造)

樹脂ワニスI

温度計、攪拌機のついたステンレス耐圧反応容器中にキシレン1ℓ、水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体クレートンG-1652(シェルケミカル社製、商品名、固形分100%)100gを仕込み、系内を窒素ガス置換し、110℃に昇温した後、ポンプを用いてPCLモノマーであるプラクセルFA-4(ダイセル化学(株)製、商品名、アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル1モルにε-カプロラクトン4モルを重合して得られたエステル反応生成物)の10%キシレン溶液、およびジクミルパーオキシドの15%キシレン溶液を別々の導管から12時間で供給し、最終的にPCLモノマーを42.9g、ジクミルパーオキシドを3g系内に供給した。ジクミルパーオキシドの供給終了後さらに3時間110℃で攪拌を続け反応させた。次いで、系を室温付近まで冷却し、アセトンを加えて沈澱を生成させ、これを濾過した後、更にアセトンで繰り返し洗浄し、次いで昇温下で減圧乾燥し、固形分100%の白色粉末状のポリカプロラクトングラフトポリマーを得た。この樹脂を赤外線吸収スペクトル測定を行なった結果、ε-カプロラクトンの開環重合体が1.7%グラフトしていた。得られたポリカプロラクトングラフトポリマーをキシレン/メチルエチルケトン=90/10の比で混合した溶剤で、固形分20%となるよう加温溶解して樹脂ワニスIを得た。

樹脂ワニスII

水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体としてクレイトンG-1650(シェルケミカル社製、商品

名、固形分100%)にメタクリル酸2-ヒドロキシエチルエステルを100g供給し樹脂ワニスIと同様にしてグラフトさせ、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルエステルのグラフト化率が3.4重量%であるメタクリル酸2-ヒドロキシエチルエステルグラフト樹脂粉末を得た。

得られた樹脂をキシレンで加温、溶解して20%溶液とした。この樹脂溶液1000gを2ℓフラスコに仕込み145℃に加熱し、次いでε-カプロラクトン86g及びテトラブチルチタネートの10%キシレン溶液1gを仕込み、145℃で24時間反応させ、ポリカプロラクトングラフトポリマー溶液を得た。ε-カプロラクトンの開環重合体のグラフト化率は30.2%であった。反応終了後、系内を室温付近まで冷却し、適量のキシレン/メチルエチルケトン=90/10の混合溶剤を加えて固形分20%の樹脂ワニスIIを得た。

樹脂ワニスIII

樹脂ワニスIの合成と同様な装置を用い、キシレンを1ℓ、水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体クレートンG-1650を100g仕込み、110℃に昇温した後、ε-カプロラクトン80gを仕込み、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル15gおよびジクミルパーオキシド3gを、別々の容器で15%キシレン溶液として別々の導管から系内に12時間かけて供給した。ジクミルパーオキシド供給終了後、3時間110℃で攪拌した。次いでテトラブチルチタネート1gをキシレン10gに溶解した溶液を添加し、145℃に昇温し、24時間攪拌した。反応終了後、室温付近まで冷却し、アセトンを供給して沈澱を生成させ、濾過した後、繰り返し、アセトンにて洗浄した後、減圧下で昇温乾燥させ、固形分100%の白色粉末状のポリカプロラクトングラフトポリマーを得た。ε-カプロラクトンの開環重合体のグラフト化率は9.6%であった。得られた樹脂をキシレン/メチルエチルケトン=90/10の混合溶剤で溶解し、固形分20%の樹脂ワニスIIを得た。

樹脂ワニスIV

水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体クレートンG-1652を用い、ε-カプロラクトンの仕込み量を120gとした以外は樹脂ワニスIIと同様に製造し、固形分20%の樹脂ワニスIVを得た。ε-カプロラクトンの開環重合体のグラフト化率は45.2%であった。

樹脂ワニスV

PCLモノマーであるプラクセルFA-4の仕込み量を2.3gとした以外は樹脂ワニスIの製造と同様に行ない固形分20%の樹脂溶液を得、樹脂ワニスVとした。ε-カプロラクトンの開環重合体のグラフト化率は0.08%であった。

樹脂ワニスVI

ε-カプロラクトンの仕込み量を283gとした以外は、樹脂ワニスIIの製造と同様に行ない、固形分20%の樹脂溶液を得、樹脂ワニスVIとした。

ε-カプロラクトンの開環重合体のグラフト化率は60.9

%であった。

(プライマーの製造)

実施例1～4, 比較例1及び3

表1に示すように樹脂ワニスそのまま用い、トルエンにて希釈し、フォードカップNo. 4にて12秒(20℃)に調整し、実施例1～4、比較例1及び3プライマーを製造した。

実施例5～7, 比較例4及び5

表1に示す各配合組成物の各成分をそれぞれの比率に仕込み、ディゾルバーにて十分に攪拌して均一な樹脂溶液とした。次いで、トルエンにて希釈し、フォードカップNo. 4にて12秒(20℃)に調整し、実施例5～7、比較例4及び5プライマーを製造した。

実施例8～9, 比較例2

表1に示す各配合組成物の各成分をそれぞれの比率に仕込み、ディゾルバーにて攪拌して均一にし、アトライターに全量を仕込み、8時間混練りした。次いで、トルエンにて希釈し、フォードカップNo. 4にて12秒(20℃)に調整し、実施例8～9、比較例2のプライマーを製造し*

表

*た。

表1に示す成分の詳細は次の通りである。

ブロック化イソシアネート化合物；コロネートDC-2725（日本ポリレタン工業（株）製、商品名、固形分80%）、

nブチル化メラミン樹脂；ユーバン22R-60（三井東圧化学（株）製、商品名、固形分60%）

マレイン化ポリオレフィン樹脂；ユニストールP-401

（三井石油化学（株）製、商品名、固形分8%）

10 アクリル樹脂；アクリディック49-394-1M（大日本インキ化学工業（株）製、商品名、固形分50%）

二酸化チタン；タイペーク R-830（石原産業（株）製、商品名）

カーボンブラック；三菱カーボンMA-11（三菱化成工業（株）製、商品名）

導電性カーボンブラック；コンダクテックスNo. 975（コロンビアカーボン社製、商品名）

タルク；タルクLMR-100（富士タルク（株）製、商品名）

1

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリカ プロラ クトン グラフ トポリ マー	樹脂ワニス I (20%)(1)	100.0				97.6	94.6	61.5
	II (20%)(1)		100.0					
	III (20%)(1)			100.0				
	IV (20%)(1)				100.0			
	V (20%)(1)							
	VI (20%)(1)							
樹脂	ブロック化イソシアネート化合物(80%)(1) nブチル化メラミン樹脂(60%)(1)					2.4	0.9	
架橋剤	マレイン化ポリオレフィン樹脂(8%)(1) アクリル樹脂(50%)(1)						4.5	38.5
顔料	二酸化チタン カーボンブラック 導電性カーボンブラック タルク							
溶剤	キシレン メチルエチルケトン							
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
特性値	樹脂または架橋剤の含有率(樹脂固形分)(2)	0	0	0	0	9	13	20
	P/B	0	0	0	0	0	0	0
	ε-カプロラクトンの開環重合体のグラフト化率(%)	1.7	30.2	9.6	45.2	1.7	1.7	1.7

		実 施 例		比 較 例				
		8	9	1	2	3	4	5
ポリカ プロラ クトン グラフ トポリ マー	樹脂ワニス I (20%)(1) // II (20%)(1) // III (20%)(1) // IV (20%)(1) // V (20%)(1) // VI (20%)(1)	65.1	62.5	100.0	52.6	100.0	82.4	86.0
樹脂	ブロック化イソシアネート化合物(80%)(1) nブチル化メラミン樹脂(60%)(1)	1.6					3.1	14.0
架橋剤	マレイン化ポリオレフィン樹脂(8%)(1) アクリル樹脂(50%)(1)						14.5	
顔料	二酸化チタン	4.6			18.4			
	カーボンブラック	0.1			0.1			
	導電性カーボンブラック タルク	2.5	3.1 3.1		7.8			
溶剤	キシレン	23.5	28.2		19.0			
	メチルエチルケトン	2.6	3.1		2.1			
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
特性値	樹脂または架橋剤の含有率(樹脂固形分)(2)	9	0	0	0	0	35.5	40.0
	P/B	0.5	0.5	0	2.5	0	0	0
	ε-カプロラク톤の開環重合体のグラフト 化率 (%)	1.7	1.7	0.08	1.7	60.9	1.7	1.7

(註) (1) ()内は樹脂固形分

(2) プライマー100%(固形分)中の樹脂または架橋剤の含有率(%)

(鋼板への塗装)

0.8mm×70mm×150mmの冷間圧延鋼板を、ボンデライト# 3004(日本パーカライズン(株)社、商品名)によりリン酸亜鉛処理し、カチオン電着塗料パワートップU-100(日本ペイント(株)製、商品名)を下塗り塗装し、175℃で20分間焼き付け乾燥した。得られた電着塗膜の乾燥塗膜厚は20μmであった。

次いで前記実施例1～9、比較例1～5の各プライマーをそれぞれ空気霧化塗装法により塗装し、次にウェットオンウェット方式によりアミノ/オイルフリーポリエステル樹脂系中塗り塗料であるエピコNo.1500CPシーラーT M-2(日本油脂(株)製、商品名)を空気霧化塗装法により塗装し、140℃で30分間焼き付け乾燥した。

得られたプライマーの乾燥塗膜厚は5～8μm、中塗り塗料の乾燥塗膜厚は30～35μmであった。

次に上塗り塗料としてアミノ/アルキド樹脂系ソリッドカラーであるメラミNo.1500(日本油脂(株)製、商品名)を空気霧化塗装法により塗装し、140℃で30分間焼き付け乾燥した。得られた上塗り塗料の乾燥塗膜厚は40μmであった。

(プラスチック素材への塗装)

I. プラスチック素材

(A) ポリアミド樹脂素材 (PA)

1013RW-1(宇部興産(株)製、商品名)

(B) ポリブチレンテレフタレート樹脂素材 (PBT) 5201X11(東レ(株)製、商品名)

(C) 不飽和ポリエステル樹脂素材 (SMC) N12(武田薬品工業(株)製、商品名)

(D) ポリアミド樹脂 (PA) とポリフェニレンオキシド樹脂 (PP0) の混合樹脂素材 GTX-910(エンジニアリングプラスチック(株)製、商品名)

(E) ポリカーボネート樹脂素材 (PC)

ユービロンMB-2201(三菱瓦斯化学(株)製、商品名)

(F) ポリプロピレン樹脂素材 (PP) 三菱ノーブレンBC5D(三菱油化(株)製、商品名、プロピレン-エチレンブロック共重合体)

(G) ポリウレタン樹脂素材 (PU) C-1056/FA720(日本ポリウレタン工業(株)製、商品名)

II. 塗装方法

3mm×70mm×150mmの前記(A)～(D)及び(F)～

(G)のプラスチック素材を1,1,1-トリクロルエタンの蒸気(74℃)で(E)のプラスチック素材はイソプロピルアルコールに浸漬でそれぞれ60秒間脱脂した後、乾燥し、次いで前記実施例1～9、比較例1～5の各プライ

マーをそれぞれ空気霧化塗装法により塗装し、次いでウェットオンウェット方式で、アミノ／オイルフリーポリエステル樹脂系中塗り塗料である前記エピコNo. 1500PCシーラーTM-2を空気霧化塗装法により塗装し、140℃で30分間焼き付け乾燥した。得られたプライマーの乾燥塗膜厚は5～8μm、中塗り塗料の乾燥塗膜厚は30～35μmであった。次に上塗り塗料としてアミノ／アルキド樹脂塗料である前記メラミNo. 1500白を空気霧化塗装法により塗装し、140℃で30分間焼き付け乾燥した。得られた上塗り塗料の乾燥塗膜厚は40μmであった。

比較例 6

プライマーを塗装する工程を省略した以外は、実施例1と同様に鋼板およびプラスチック素材に塗装した。以上のようにして得られた鋼板およびプラスチック素材の試験板について、次の塗膜試験を行ない、評価し、得た結果を表2, 3に示す。

(試験方法および評価方法)

1. 耐チップング性

試験機：スガ試験機（株）製グラベロメーター

試験石：7号硬質砂岩碎石（直径2～3mm）1回100g

吹き付けエア圧：4kg/cm²

吹き付け角度：90°

試験板温度：20℃

以上の条件で試験を行ない、塗膜のはく離状態（CP-I）と発錆点数（CP-II）で評価した。CP-Iの評価基準は

はく離径0.5mm未満のもの、○（優）

はく離径0.5mmを越え、1.0mm未満のもの△（可）

はく離径1.0mmを越えるもの、×（不可）

CP-IIの評価は、上記試験板をソルトスプレー（JISK540

0, 7.8塩水噴霧試験に準じる）72時間後の発錆点数で評

表

素材	試験項目	実 施 例									比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
鋼板	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	△	×
	耐チップング性CP-II	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	×	×	△
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○

表

3

素材	試験項目	実 施 例									比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
PA	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	△
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

* 価した。

20個所未満の発錆 ○（優）

20個所を越え50個所未満の発錆 △（可）

50個所を越える発錆 ×（不可）

2. 付着性（JISK5400, 6.15基盤目試験に準じる。）

カッターナイフで縦横に各々1mm間隔で、素材に達する1本の線を引き、できた100個のマス目にセロハンテープを密着させ、一気にはがした時に、塗膜がはく離せず、残存したマス目の個数で評価した。評価基準は100

10 （○、優）、99～80（△、可）、79～0（×、劣）である。

3. 耐湿性：

試験板を温度50±1℃、相対湿度98%以上に調整した密閉箱に入れ、240時間後の塗膜の外観ふくれの有無を調べる。評価基準は

外観良好、ふくれ無し；○（優）

ふくれ有り（直径0.2mm未満）；△（可）

ふくれ有り（直径0.2mm以上）；×（不可）

4. 耐ガソリン性

20 試験板をガソリンに1時間浸漬し、塗膜の変色シミ、膨潤、はく離の有無などの変化を評価した。評価基準は○（変化なし；優）、△（わずかに変化；可）、×（著しく変化；不可）

5. 耐低温衝撃性（高速衝撃試験）

レオメトリック社製高速衝撃試験機を用い撃芯が試験板を打ち抜いた時の衝撃エネルギー値を測定する。当該試験条件は撃芯先端径1.6cm（5/8インチ）、ホルダー5.1cm（2インチ）、衝撃速度11.1m/secで、-40℃での降伏エネルギー値（ジュール）を算出する。

数値の大きい方が耐低温衝撃性に優れている。

2

素材	試験項目	実 施 例									比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
	耐低温衝撃性(ジュール)	12	12	13	13	13	10	12	12	12	7	5	13	3	4	2
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
PBT	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	△
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	耐低温衝撃性(ジュール)	47	47	48	49	46	42	48	46	45	30	15	49	8	6	3
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
SMC	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐低温衝撃性(ジュール)	19	18	20	20	20	17	19	17	17	10	6	19	5	4	10
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
PC	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	耐低温衝撃性(ジュール)	46	48	47	50	50	43	49	47	47	35	20	47	10	7	5
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
PP	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐低温衝撃性(ジュール)	35	36	36	37	35	37	36	39	38	19	13	35	8	11	5
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	×
PU	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐低温衝撃性(ジュール)	35	36	36	37	35	37	36	39	38	18	13	30	7	11	5
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	×
PA/PPO	耐チップング性CP-I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	△
	耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	耐低温衝撃性(ジュール)	48	48	47	50	50	48	50	44	47	27	16	49	10	11	6
	耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○

以上の結果から明らかなように本発明のプライマー組成物は、鋼板素材に対しては、耐チップング性、付着性、耐湿性、耐ガソリン性に優れており、また総てのプラスチック素材に対しては耐チップング性、付着性、耐湿性、耐ガソリン性、耐低温衝撃性に優れており、自動車用塗料に要求される全体の塗膜性能のバランスが確保でき

る。

これに対して、比較例 1 は、ε - カプロラク톤の開環重合体のグラフト化率が0.5%未満の場合であり、鋼板素材では耐チップング性CP-IIに劣り、全てのプラスチック素材に対して耐低温衝撃性に劣る。

比較例 2 は、樹脂組成は実施例 1 と同様であるが、顔料

を多量に添加しP/Bが2.0を越える場合であり、鋼板素材に対して耐チップング性、耐湿性に劣り、全てのプラスチック素材に対して耐チップング性、耐低温衝撃性、耐湿性に劣る。

比較例3は、 ε -カプロラク톤の開環重合体のグラフト化率が50%を越える場合であり、鋼板素材に対して付着性、耐湿性に劣り、全てのプラスチック素材に対して付着性、耐ガソリン性、耐湿性に劣る。

比較例4はプライマー中の樹脂と架橋剤が固形分で30%を越え、比較例5はプライマー中の樹脂が固形分で30%を越える場合であり、いづれも鋼板素材に対して耐チップング性に劣り、全てのプラスチック素材に対して耐チッ

* ッピング性、耐低温衝撃性に劣る。

比較例6は、本発明のプライマーを塗装しない場合であり、鋼板素材に対して耐チップング性に劣り、プラスチック素材中のPAに対して耐チップング性、付着性、耐低温衝撃性に劣り、PBTに対して耐チップング性、付着性、耐低温衝撃性に劣り、SMCに対して耐チップング性、付着性、耐ガソリン性、耐低温衝撃性に劣り、PCに対して耐チップング性、耐低温衝撃性に劣り、PP及びPUに対して耐チップング性、付着性、耐ガソリン性、耐低温衝撃性、耐湿性に劣り、PA/PPOに対し、耐チップング性、付着性、耐低温衝撃性に劣る。

10

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/00	M R M			
299/04	M R Z			
C 0 8 G 63/08	N L Z			

(72)発明者 丸田 理一郎

三重県四日市市小古曾4丁目5-11-201

(56)参考文献 特開 昭55-152720 (J P, A)